

①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑪ **DE 38 16 600 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 38 16 600.3
㉑ Anmeldetag: 14. 5. 88
㉒ Offenlegungstag: 23. 11. 89

㉓ Int. Cl. 4:
B 01 J 21/20
B 01 J 21/06
B 01 J 23/18
B 01 D 53/34
// B 01 J 23/30, 23/20

DE 38 16 600 A 1

㉔ Anmelder:
Hüls AG, 4370 Marl, DE

㉕ Erfinder:
Kaizik, Alfred, Dr.; Hög, Hans-Ulrich, Dr., 4370 Marl,
DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

㉖ **Verfahren zur Regeneration arsenkontaminierter Katalysatoren und Sorbentien**

Bei der selektiven katalytischen Stickoxidentfernung aus Rauchgasen von Schmelzkammerfeuerungen, insbesondere von solchen mit Ascherückführung, trat das Problem auf, daß die Katalysatoren auf Basis Titanoxid durch Arsenverbindungen rasch deaktiviert wurden. Die so geschädigten Katalysatoren mußten bisher durch neue ersetzt werden. Zum anderen besteht die Möglichkeit, die Arsenverbindungen aus dem Rauchgas durch ein dem Katalysator vorgeschaltetes Sorbens auf Basis Titanoxid vorher zu entfernen. Wünschenswert ist es somit, ein Verfahren zur Regeneration von arsenkontaminierten Katalysatoren und von arsenbeladenen Sorbentien zu finden.

Arsenkontaminierte Katalysatoren und arsenbeladene Sorbentien lassen sich durch Waschen mit einer anorganischen oder organischen Säure regenerieren.

Regeneration arsenkontaminierter Katalysatoren und arsenbeladener Sorbentien.

DE 38 16 600 A 1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Regeneration arsenkontaminierter Katalysatoren und Sorbentien auf Basis Titanoxid.

- 5 Vorzugsweise betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Regeneration arsenkontaminierter Katalysatoren auf Basis Titanoxid zur Entfernung von Stickoxiden aus Abgasen und Sorbentien auf Basis Titanoxid zur Entfernung von Arsenverbindungen aus Abgasen.

- Die derzeit wichtigste, im großtechnischen Maßstab genutzte Methode zur Minderung des Stickoxidausstoßes von Feuerungsanlagen ist die selektive katalytische Reduktion von Stickoxiden mit Ammoniak, wobei überwiegend Katalysatoren auf Basis von Titandioxid eingesetzt werden. Dieses Verfahren wurde ursprünglich für gas- oder ölbefeuerte Anlagen und für Kohlefeuerungen mit trockenem Ascheabzug entwickelt. Bei der Übertragung auf Schmelzkammerfeuerungen, insbesondere solche mit Ascherückführung, trat das Problem in Erscheinung, daß Spuren von Arsenverbindungen in der Kohle sich im Rauchgas zu einer solchen stationären Konzentration anreichern, daß die Katalysatoren eine rasche Desaktivierung erleiden. Eine Lösung für dieses Problem ist noch unbekannt (Energie Spektrum, November 1986, S. 16).

- 15 Ein allgemeines Verfahren zur Entfernung störender Kontaminanten ist die Wäsche mit einem geeigneten Agens. Bislang hat man sich jedoch ausschließlich mit der Entfernung anderer Verunreinigungen als Arsenverbindungen befaßt.

- Es sind Verfahren zur Regeneration von Katalysatoren zur Stickoxidminderung in Abgasen von Feuerungsanlagen bekannt, und zwar für Entfernung der folgenden Kontaminanten, wie Alkalisalze

- durch Wäsche mit Wasser und anschließender Imprägnierung mit einer oxidischen Schwefelverbindung gemäß EP-A 159 959, mit Wasserstoffperoxid gemäß JP-OS 59 127 650 und Chemical Abstracts, Vol. 101, 176, 792 und mit Natriumsulfat- oder Ammoniumsulfat-Lösung gemäß Chem. Letters 1983, S. 515—518, wobei zugleich festgestellt wird, daß früher beschriebene Säurewäschen den Katalysatoren zerstören;

- 25 Calciumsulfat durch Wäsche mit organischen oder anorganischen Säuren gemäß JP-OS 59-0 98 739 und Derwent Sect. E 84-17 90 86/29; Flugstaub

- 30 das heißt anhaftendem Staub, dessen Gehalt an Schwermetallen die unerwünschte SO_2 -Oxidation fördert und dessen Gehalt an Natrium- und Kaliumsalzen die NO_x -Minderung beeinträchtigt; durch Wäsche mit einer Oxalsäure-Lösung gemäß EP-A 161 206 und anschließendem Ersatz des herausgelösten Katalysatorbestandteils Wolframoxid durch Nachimprägnierung.

- In keiner dieser Veröffentlichungen wird eine Desaktivierung durch Arsenverbindungen als Problem erwähnt, geschweige denn ein Verfahren zur Regeneration von durch Arsenverbindungen desaktivierten Katalysatoren vorgeschlagen.

- Zum anderen kann man gemäß Patentanmeldung ... eine Desaktivierung von Katalysatoren durch Arsenverbindungen verhindern, indem dem Katalysator ein Sorbens vorgeschaltet wird, das die Arsenverbindungen aus dem Abgas entfernt. Besonders geeignet für die Entfernung von Arsenverbindungen aus Rauchgasen sind Sorbentien auf Basis Titanoxid, da dieselben auch im Bereich höherer Temperaturen von ca. 300 bis 450°C eingesetzt werden können. Ein Verfahren zur Regeneration von mit Arsenverbindungen beladenen Sorbentien auf Basis Titanoxid ist ebenfalls bisher nicht bekannt.

- Somit liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Regeneration von Katalysatoren und Sorbentien auf Basis Titanoxid zu finden, die durch Arsenverbindungen desaktiviert bzw. mit denselben beladen sind.

- 45 Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß arsenkontaminierte Katalysatoren und mit Arsenverbindungen beladene Sorbentien durch eine Wäsche mit anorganischen oder organischen Säuren ihre ursprüngliche Aktivität wiedererlangen.

- Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Regeneration arsenkontaminierter Katalysatoren und Sorbentien auf Basis Titanoxid, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß die arsenkontaminierten Katalysatoren und mit Arsenverbindungen beladenen Sorbentien mit einer anorganischen oder organischen Säure gewaschen werden.

- Vorzugsweise werden die Katalysatoren auf Basis Titanoxid zur Entfernung von Stickoxiden aus Abgasen und die Sorbentien auf Basis Titanoxid zur Entfernung von Arsenverbindungen aus Abgasen eingesetzt.

- 55 Insbesondere betrifft die Erfindung bezüglich der Regeneration von Katalysatoren solche auf Basis von Titanoxid, die außerdem zusätzliche katalytisch aktive Komponenten, vorzugsweise Oxide des Vanadiums und/oder Molybdäns und/oder Wolframs enthalten. Des weiteren können noch andere Komponenten, wie z. B. SiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 Alumosilikate und Tone im Katalysator vorhanden sein. Beispielhaft sei hierzu auf die DE-PS 24 58 888 verwiesen.

- 60 Im Zuge der Entwicklung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist bei den Untersuchungen zur Desaktivierung von Katalysatoren zur Stickoxidminderung durch Arsenverbindungen festgestellt worden, daß die schädliche Einwirkung der Arsenverbindungen überwiegend aus der Gasphase erfolgt und beispielsweise durch Arsen-III-Oxid als Spezies herrührt.

- Die Form des Katalysators oder Sorbens ist für den Erfolg des Verfahrens unwesentlich. Die Wäsche kann durchgeführt werden mit Waben, Platten, Pellets, Strängen, Tabletten und Pulvern, wobei im letztgenannten Fall die Abtrennung von der Waschlösung durch Filtration oder Zentrifugieren erfolgt.

- 65 Beispiele für zum Waschen eingesetzte anorganische Säuren sind Salpetersäure, Salzsäure und Schwefelsäure, für organische Säuren Essigsäure. Komplexierende organische Säuren wie Oxalsäure, Malonsäure oder Zitro-

nensäure sind nicht geeignet zur Katalysatorregenerierung, da sie zu einer weiteren Verringerung der Aktivität führen. Dagegen eignen sie sich aber zur Regeneration von Sorbentien zur Arsenentfernung, sofern diese keine komplexierbaren Schwermetallkomponenten enthalten. Vorzugsweise werden die mit Arsenverbindungen belasteten Sorbentien mit Oxalsäure gewaschen.

Die Konzentration der zum Waschen verwendeten Säure beträgt vorzugsweise 1 bis 25 Gew.-% in der wäßrigen Lösung, besonders vorzugsweise 8 bis 15 Gew.-%. Konzentrationen außerhalb dieses Bereiches sind ebenfalls anwendbar, doch bedingen kleinere Werte eine unvorteilhafte lange Behandlungsdauer und große Volumina, während höhere Konzentrationen keine Verbesserung mehr mit sich bringen und die Handhabung erschweren. Im Fall der Verwendung von Schwefelsäure zum Waschen ist es vorteilhaft, derselben Wasserstoffperoxid zuzusetzen, so daß der Gehalt an Wasserstoffperoxid, bezogen auf die gesamte Säurelösung, 0,1 bis 2 Gew.-% beträgt.

Die Regeneration geschieht bevorzugt durch Tauchen des Katalysators oder Sorbens in der Säure. Vorteilhaft erfolgt die Behandlung, d. h. die Wäsche mit Säuren, bei erhöhten Temperaturen von 50 bis 90°C und unter Bewegung des Säurebades, beispielsweise durch Umpumpen oder Durchblasen von Luft. Typische Behandlungsdauern liegen zwischen 5 Minuten und 5 Stunden. Anschließend wird mehrfach mit Wasser gewaschen, vorzugsweise auch hier bei erhöhter Temperatur, bei 100 bis 200°C getrocknet und ggf. bei 350 bis 500°C getempert.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert:

Beispiel 1

Regeneration von Katalysatoren

Für die Versuche wurden drei handelsübliche Typen von Wabenkatalysatoren für die Stickoxidminderung verwendet, die nach dem Einsatz in kohlebefeuchten Kraftwerken in ihrer Aktivität stark gemindert waren und einen deutlichen Gehalt an Arsen aufwiesen.

Die Katalysatoren bestanden überwiegend, d. h. zu mehr als 80 Gew.-%, aus Titanoxid.

Hierbei enthielt der Katalysator K1 vom Typ KW 33 221 zusätzlich noch 7 Gew.-% WO_3 , der Katalysator K2 vom Typ KW 22 120 zusätzlich 7 Gew.-% WO_3 und 0,35 Gew.-% V_2O_5 und der Katalysator K3 vom Typ KW 32 221 zusätzlich 8 Gew.-% WO_3 und 0,7 Gew.-% V_2O_5 . Alles sind Katalysatoren der Hüls AG.

Die arsenkontaminierten Katalysatoren wurden nun wie folgt mit einer Säure gewaschen:

Aus den deaktivierten Katalysatorwaben wurden zuerst Stücke von 100 mm Länge und 16,2 mm Kantenlänge mit 2mal 2 Kanälen herausgeschnitten. Anschließend stellte man diese Stücke in ein Glasrohr mit poröser Bodenplatte, in welchem sich 100 ml Säure mit einer Temperatur von 80°C befanden. Unter Durchleiten von Luft wurde zwei Stunden lang behandelt, d. h. mit Säure gewaschen. Anschließend entnahm man die Katalysatorstücke dem Säurebad und tauchte sie dreimal für jeweils zwei Minuten in 50 ml Wasser mit einer Temperatur von 80°C. Nach dem Abtropfen wurde 2 h bei 120°C getrocknet und 16 h bei 450°C getempert.

Die einzelnen Katalysatoren wurden jeweils mit den nachfolgend aufgeführten Säuren der folgenden Konzentrationen gewaschen:

Katalysator K1	mit jeweils 2, 5 und 10gew.-%iger Salzsäure (siehe Abb. 1),	40
Katalysator K2	mit 10gew.-%iger Salzsäure (siehe Abb. 2), 10gew.-%iger Salpetersäure (siehe Abb. 3), 2gew.-%iger Schwefelsäure, die zusätzlich 0,35 Gew.-% H_2O_2 , bezogen auf die gesamte Säurelösung, enthielt (siehe Abb. 4), 10gew.-%iger Essigsäure (siehe Abb. 5) und mit 10gew.-%iger Oxalsäure (siehe Abb. 6) und	45
Katalysator K3	mit 10gew.-%iger Salzsäure und mit 2gew.-%iger Schwefelsäure, die zusätzlich 0,35 Gew.-% H_2O_2 , bezogen auf die gesamte Säurelösung, enthielt (siehe Abb. 7).	50

Bei Katalysator K3 betrug die Waschdauer mit der Säure nur 30 Minuten.

Der Katalysator K1 enthielt vor der Regeneration 0,15 Gew.-% Arsen, berechnet als As, K2 0,26 Gew.-% und K3 0,36 Gew.-%. Nach der Wäsche mit Säure verblieben im Katalysator K1 noch 0,01 Gew.-% Arsen. Aus den Katalysatoren K2 und K3 wurden durch die Säurewäsche, ausgenommen mit Oxalsäure, 20 bis 40% des Arsens sowie bis zu 0,6% des WO_3 und bis zu 3% des V_2O_5 , bezogen auf die Ausgangsgehalte, entfernt. Da die Reaktivierung trotz Verbleibs eines großen Teils des Arsens im Katalysator gelang, wird vermutet, daß gezielt die für die Stickoxidminderung verantwortlichen, katalytisch aktiven Zentren von ihrer Blockade durch Arsen befreit wurden. Mit Oxalsäure wurden zwar 50% des Arsens, jedoch auch 23% des WO_3 und 4% des V_2O_5 herausgewaschen, so daß in der Bilanz eine nicht vertretbare Schädigung des Katalysators eintrat.

Aktivitätstestung

Die Katalysatoren K1, K2 und K3 wurden in einem elektrisch beheizten Rohrreaktor bezüglich ihrer Aktivität für die Stickoxidreduktion getestet, und zwar in allen Fällen in jeweils frischem, deaktivierten und regenerierten Zustand. Hierbei leitete man durch ein Wabenstück von 100 mm Länge und 16,6 mm Kantenlänge mit 2 x 2 Kanälen 290 Normliter pro Stunde eines vorgemischten Testgases, das

5 Vol.-%O₂,
 1000 Vol.-ppm NO_x mit mehr als 95% NO,
 1000 Vol.-ppm SO₂
 1000 Vol.-ppm NH₃ und
 94,7 Vol.-ppm N₂

enthält, und registrierte im Temperaturbereich zwischen 200 und 450°C die verbliebene Stickoxidkonzentration im abströmenden Gas mittels Stickoxid-Analysator. Um für die Dauereigenschaften der Katalysatoren ein uncharakteristisches Anfangsverhalten auszuschließen, wurde mit den Messungen erst nach 16stündigem Durchleiten des Testgases bei 350°C begonnen.

Die Versuchsergebnisse werden als prozentualer Stickoxid-Umsatz (NO_x-Umsatz) in Abhängigkeit von der Temperatur in den Abbildungen 1 bis 7 zusammenfassend dargestellt:

—Abb. 1 zeigt am Beispiel der Regeneration des Katalysators K1 durch Waschen mit

2gew.-%iger,
 5gew.-%iger und
 10gew.-%iger Salzsäure

den Einfluß der Säurekonzentration auf das Ausmaß der Regeneration. Überraschenderweise verlor die Säurewäsche mit 10gew.-%iger Säure dem regenerierten Katalysator K1 eine höhere Aktivität als im frischen Zustand. Vermutlich werden durch die Wäsche neue Brönstedt-Säurezentren geschaffen, die als förderlich für die Stickoxidreduktion angesehen werden.

Legende zur Abb. 1:

- Frischkatalysator
- desaktivierter Katalysator
- Regenerierung mit 2%iger Salzsäure
- Regenerierung mit 5%iger Salzsäure
- △ Regenerierung mit 10%iger Salzsäure

—Abb. 2 bis 5 zeigen den Erfolg der Regeneration des Katalysators K2 durch Wäsche mit 10gew.-%iger Salzsäure (Abb. 2), 10gew.-%iger Salpetersäure (Abb. 3), 2gew.-%iger Schwefelsäure, die zusätzlich 0,35 Gew.-% H₂O₂, bezogen auf die gesamte Säurelösung, enthält (Abb. 4), und mit 10gew.-%iger Essigsäure (Abb. 5). Hier ist in allen Fällen die Aktivität des regenerierten Katalysators, vor allem bei höheren Temperaturen, etwas geringer als die des frischen. Ursache dafür ist das Herauslösen eines kleinen Teils des Schwermetallgehaltes. Dieser Effekt kann bei Bedarf in bekannter Weise durch Nachimprägnieren mit Vanadyloxalat- oder Ammoniumvanadat-Lösung rückgängig gemacht werden, ist jedoch im allgemeinen zu dulden.

Legende zu den Abb. 2 bis 5:

- ○ Katalysator frisch
- ● Katalysator desaktiviert
- △ △ Katalysator reaktiviert

—Abb. 6 zeigt am Beispiel des Katalysators K2, daß eine Wäsche mit 10gew.-%iger Oxalsäurelösung zu einer deutlichen, weiteren Verschlechterung der Aktivität des Katalysators führt. Ursache dafür ist das Herauslösen erheblicher Teile der Schwermetallkomponenten. Hier wäre ein Nachimprägnieren ebenfalls möglich, jedoch unwirtschaftlich.

Legende zu den Abb. 6:

- ○ Katalysator frisch
- ● Katalysator desaktiviert
- △ △ Regenerationsversuch

—Abb. 7 zeigt die Regeneration des Katalysators K3 mit 10gew.-%iger Salzsäure und mit 2gew.-%iger Schwefelsäure, die zusätzlich 0,35 Gew.-% H₂O₂, bezogen auf die gesamte Säurelösung, enthält. Das Erscheinungsbild entspricht dem bei der Regeneration des Katalysators K2.

Legende zu den Abb. 7:

- ○ Katalysator frisch
- ● Katalysator desaktiviert
- △ △ Katalysator mit 2gew.-%iger H₂SO₄ mit 0,35 Gew.-% H₂O₂ regeneriert
- ▲ ▲ Katalysator mit 10gew.-%iger HCl regeneriert

Beispiel 2

Regeneration eines Sorbens

Kalzinierte Strangpreßlinge aus VKR-611, einer sprühgetrockneten Metatitansäure mit ca. 6 Gew.-% Sulfat-

gehalt der Firma Sachtleben Chemie, deren Sulfatgehalt vor dem Kalzinieren durch Wäsche mit Ammoniakwasser entfernt worden war und die nach dem Kalzinieren eine BET-Oberfläche von $71 \text{ m}^2/\text{g}$ besaßen, wurden durch Kontaktieren mit einem Arsen-III-Oxid enthaltenden Gasstrom mit 3,8 Gew.-% Arsen beladen. 15 g der mit Arsen beladenen Strangpreßlinge wusch man auf die gleiche Weise, wie in Beispiel 1 beschrieben, zwei Stunden lang mit 10gew.-%iger Oxalsäure und dann mit Wasser. Anschließend wurden sie für zwei Stunden bei 120°C und für 1 Stunde bei 450°C getrocknet. 50% der Arsenbeladung wurden auf diese Weise entfernt. Bei erneutem Einsatz zur Arsenentfernung aus einem Gasstrom zeigte das Sorbens den entsprechenden Teil seiner früheren Aufnahmekapazität. 5

Patentansprüche

1. Verfahren zur Regeneration arsenkontaminierter Katalysatoren und Sorbentien auf Basis Titanoxid, **dadurch gekennzeichnet**, daß die arsenkontaminierten Katalysatoren und mit Arsenverbindungen beladenen Sorbentien mit einer anorganischen oder organischen Säure gewaschen werden. 10
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Katalysatoren auf Basis Titanoxid zur Entfernung von Stickoxiden aus Abgasen und die Sorbentien auf Basis Titanoxid zur Entfernung von Arsenverbindungen aus Abgasen eingesetzt werden. 15
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß zum Waschen Salpetersäure, Salzsäure, Schwefelsäure oder Essigsäure eingesetzt werden.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die mit Arsenverbindungen beladenen Sorbentien mit Oxalsäure gewaschen werden. 20
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration der zum Waschen verwendeten Säure 1 bis 25 Gew.-% in der wäßrigen Lösung beträgt.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration der zum Waschen verwendeten Säure 8 bis 15 Gew.-% in der wäßrigen Lösung beträgt. 25
7. Verfahren nach den Ansprüchen 1, 2, 3, 5 und 6, dadurch gekennzeichnet, daß die zum Waschen verwendete Schwefelsäure zusätzlich 0,1 bis 2 Gew.-% Wasserstoffperoxid, bezogen auf die gesamte Säurelösung, enthält.
8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Wäsche mit Säuren bei Temperaturen von 50 bis 90°C erfolgt. 30
9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 8, dadurch gekennzeichnet, daß nach der Wäsche mit Säuren die Katalysatoren und Sorbentien mit Wasser gewaschen, getrocknet ggf. getempert werden.
10. Verfahren nach den Ansprüchen 1, 2, 3 und 5 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die zu regenerierenden Katalysatoren auf Basis Titanoxid außerdem zusätzlich katalytisch aktive Komponenten enthalten.
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die zu regenerierenden Katalysatoren auf Basis Titanoxid als zusätzlich katalytisch aktive Komponenten Oxide des Vanadiums und/oder Molybdäns und/oder Wolframs enthalten. 35

40

45

50

55

60

65

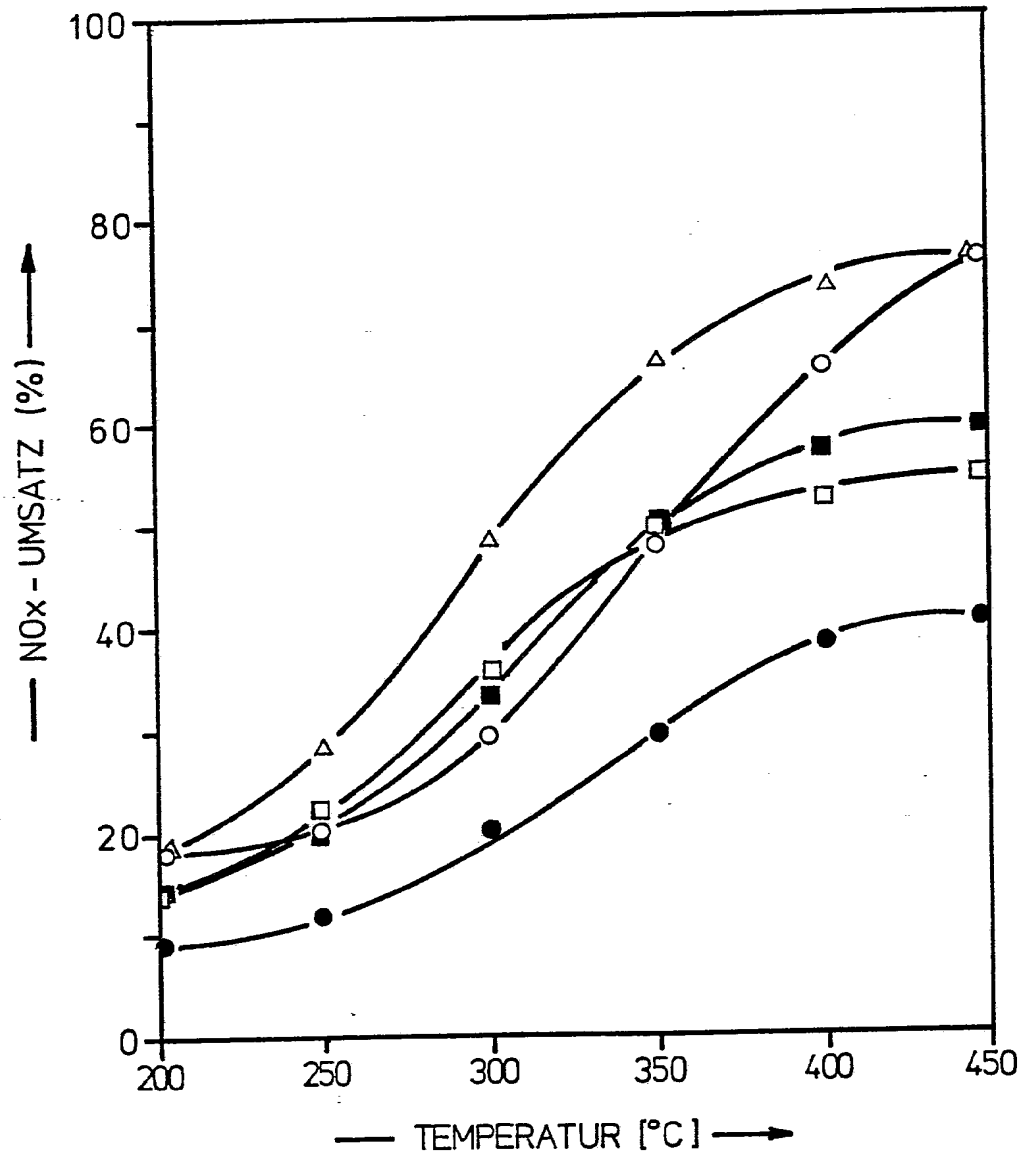
3816600

Nummer:
Int. Cl.4:
Anmeldetag:
Offenlegungstag:

38 16 600
B 01 J 21/20
14. Mai 1988
23. November 1989

REGENERATION DES KATALYSATORS K 1
EINFLUSS DER SÄUREKONZENTRATION

Abb. 1

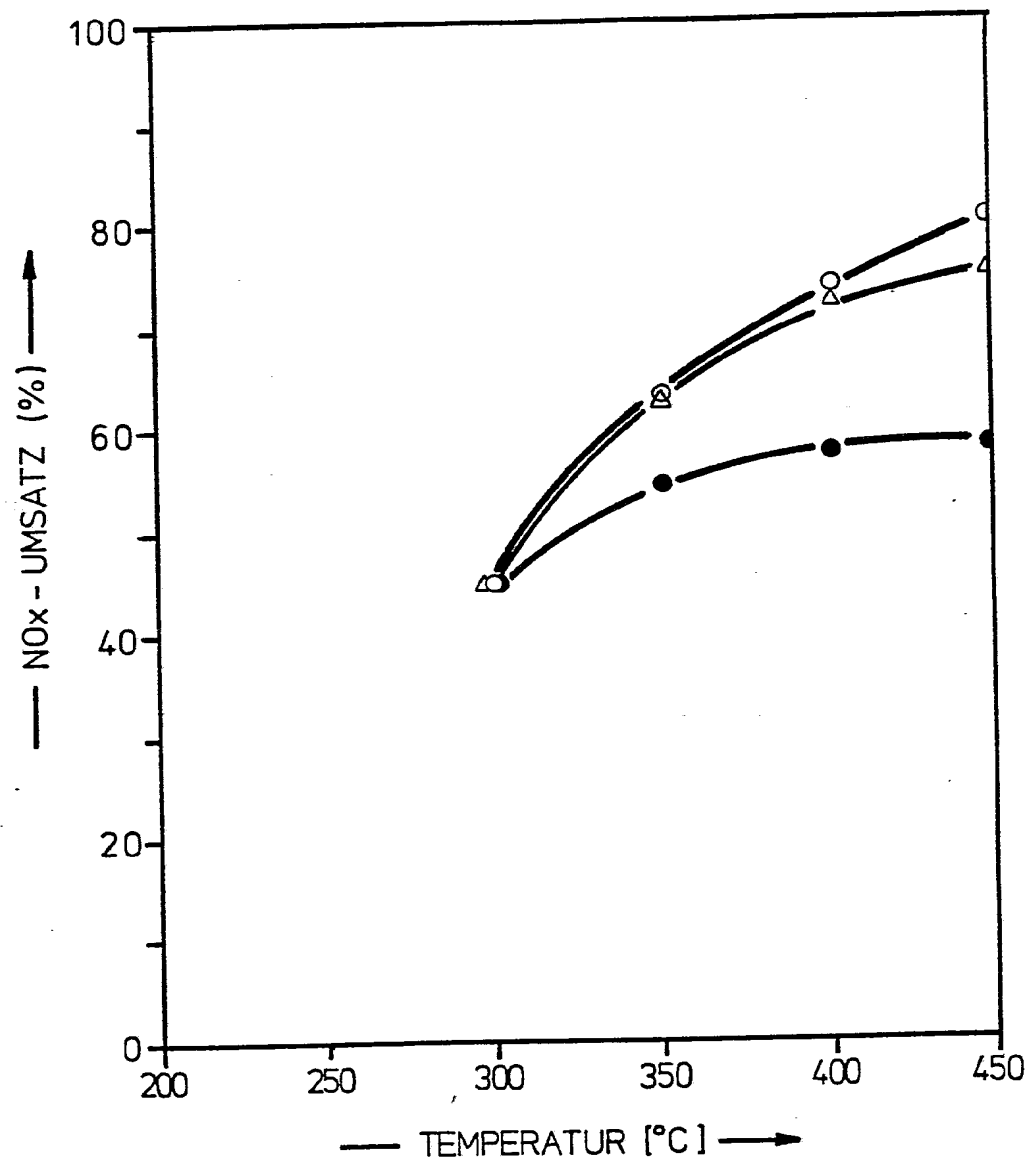


- Frischkatalysator
- desaktivierter Katalysator
- Behandlung mit Salzsäure 2%ig
- " " 5%ig
- △ " " 10%ig

KATALYSATOR K 2

REGENERATION MIT 10%iger SALZSÄURE

Abb. 2



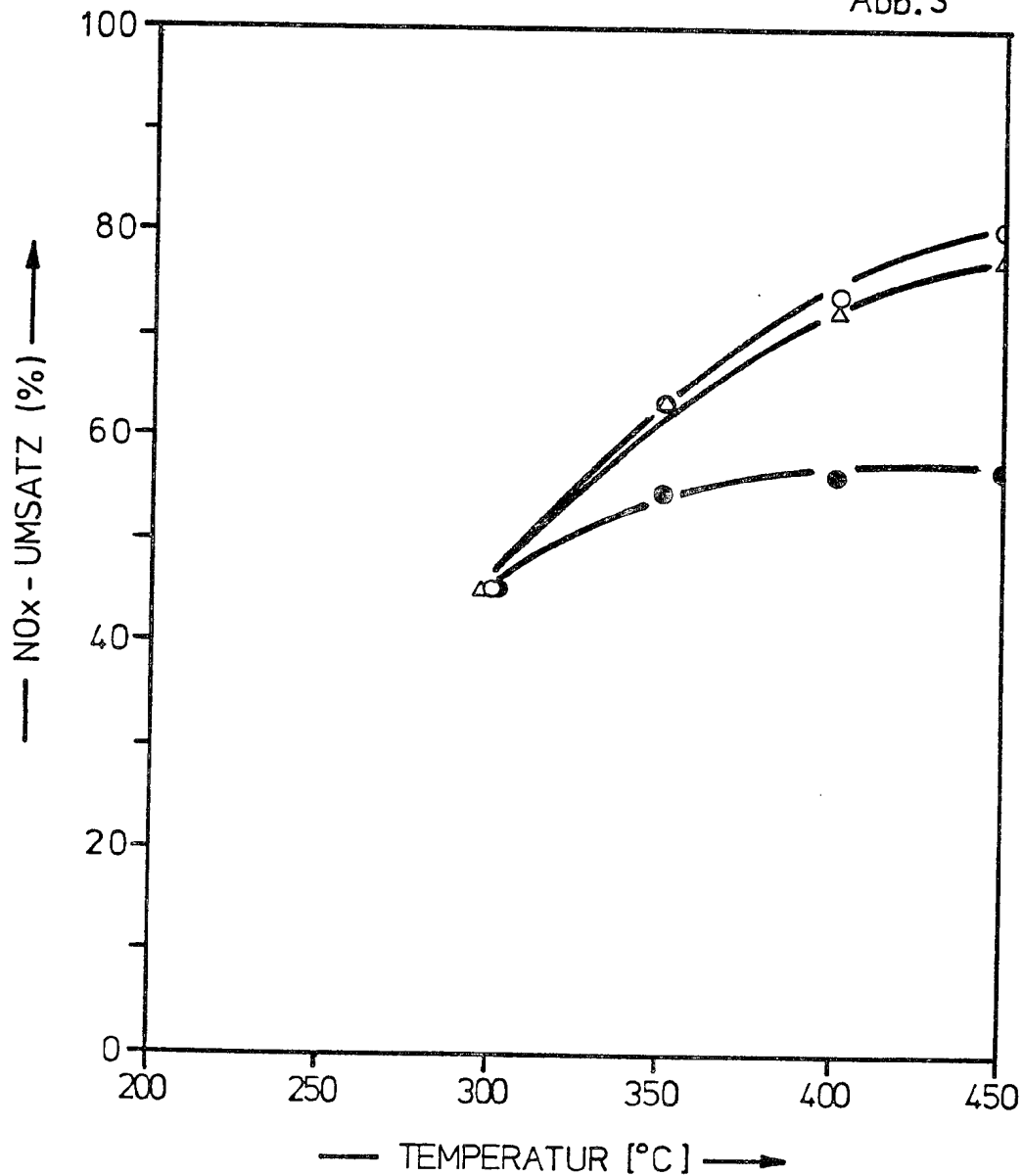
3816600

14

KATALYSATOR K 2

REGENERATION MIT 10 gew.%iger SALPETERSÄURE

Abb.3



o o frisch

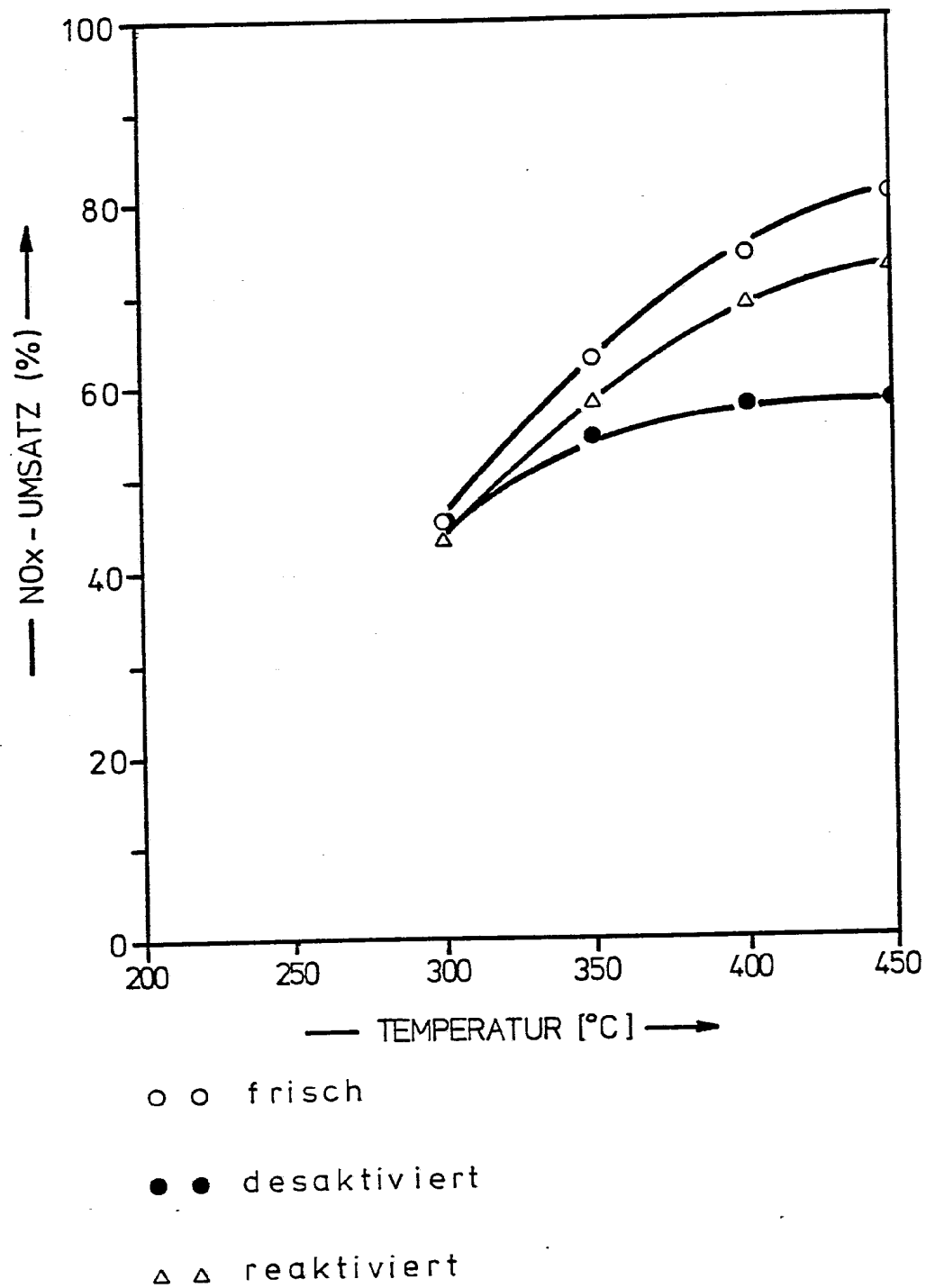
• • desaktiviert

Δ Δ reaktiviert

KATALYSATOR K 2

REGENERATION MIT 2 gew.%iger SCHWEFELSÄURE
MIT 0,35 Gew.% H_2O_2

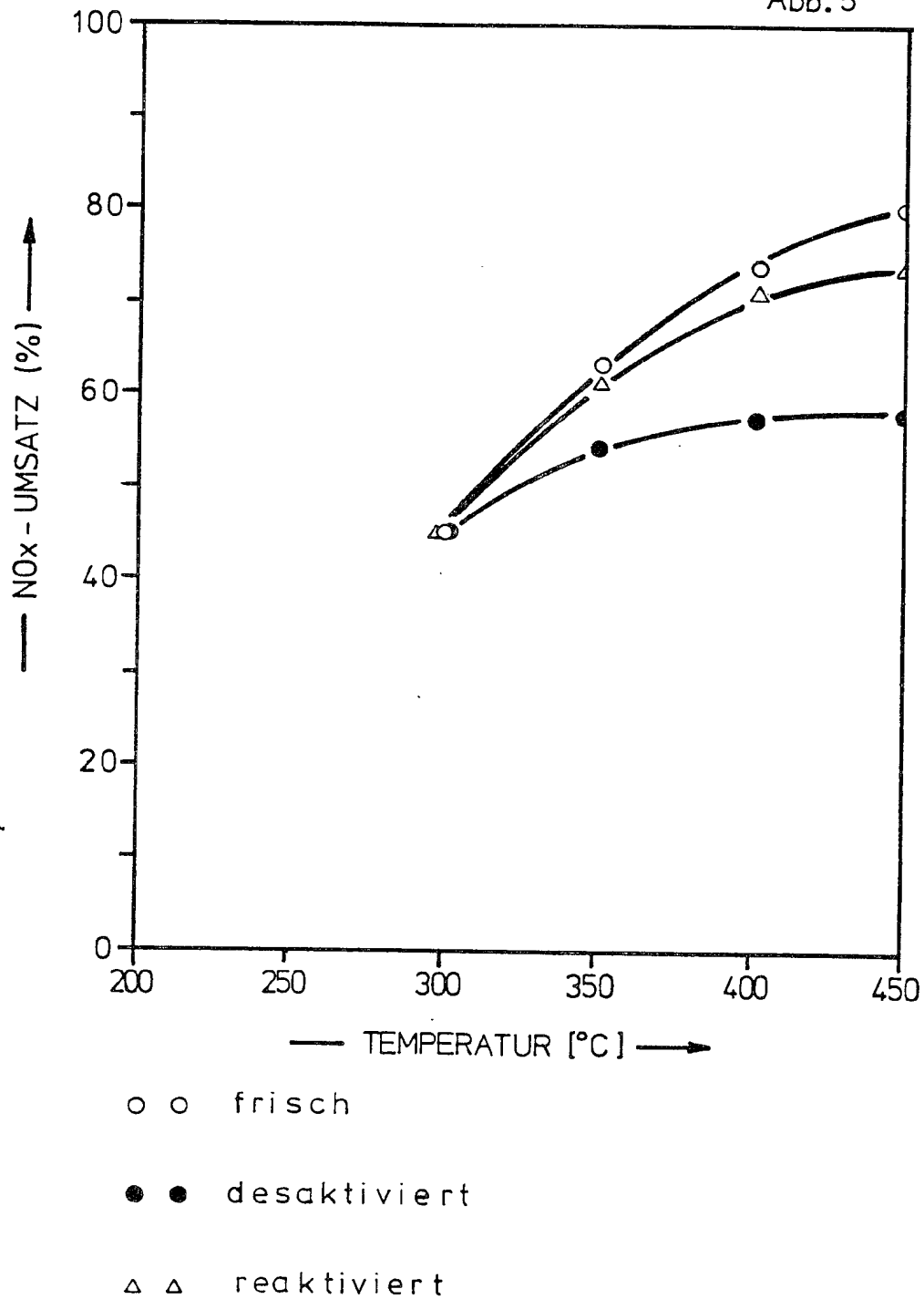
Abb. 4



KATALYSATOR K 2

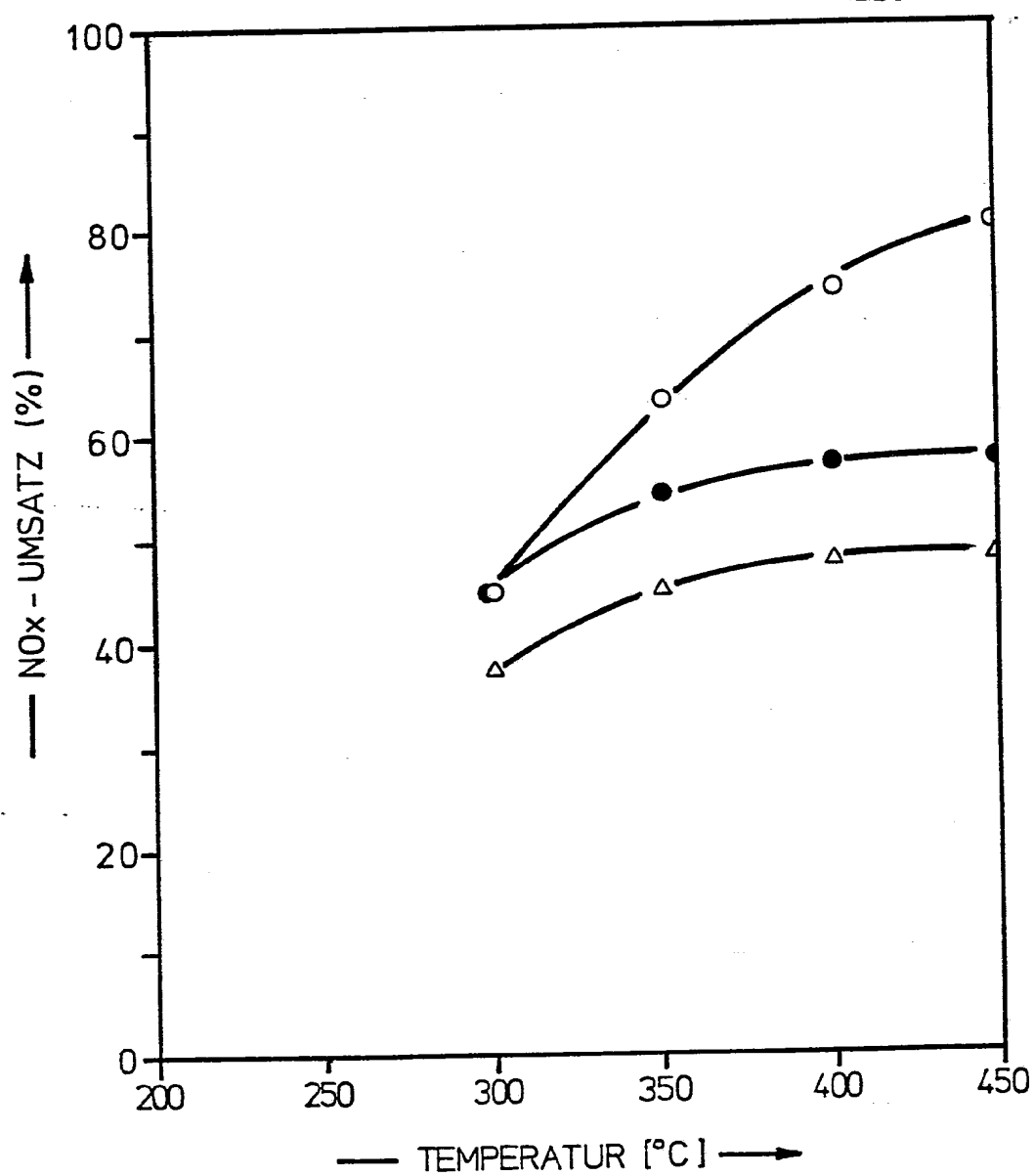
REGENERATION MIT 10 gew.%iger ESSIGSÄURE

Abb. 5



KATALYSATOR K 2
REGENERATIONSVERSUCH
MIT 10gew.%iger OXALSÄURE

Abb. 6



o o frisch

• • desaktiviert

△ △ Regenerationversuch

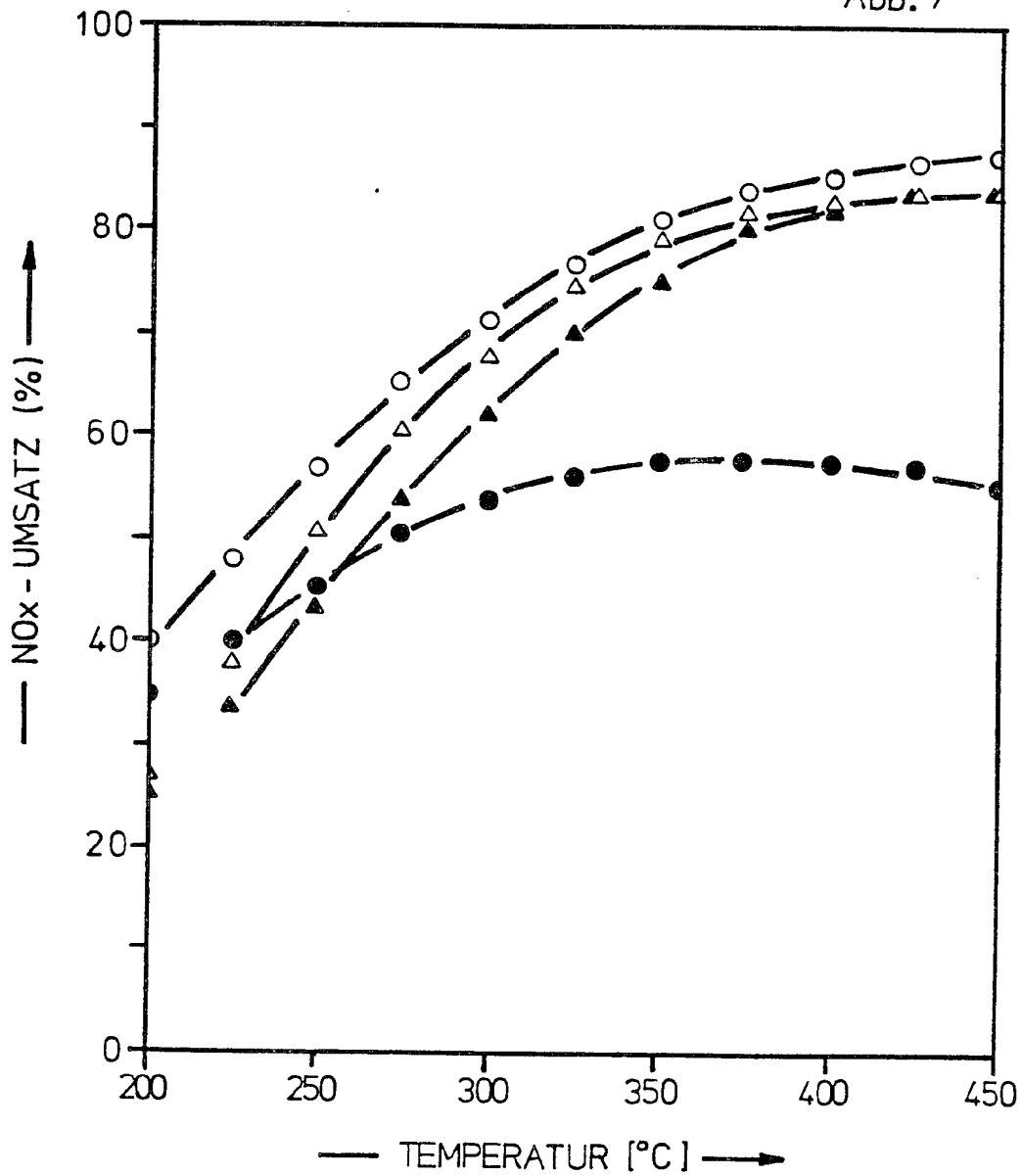
3816600

*

REGENERATION DES KATALYSATORS K3

18*

Abb. 7



- o o frisch
- • desaktiviert
- △ △ mit 2gew.%iger H₂SO₄ mit 0,35Gew.% H₂O₂ regen.
- ▲ ▲ mit 10gew.%iger HCl regeneriert